



TITLE:

無機微量成分の比色分析法

AUTHOR(S):

重松, 恒信

CITATION:

重松, 恒信. 無機微量成分の比色分析法. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 1953, 31(s): 82-92

ISSUE DATE:

1953-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/75390>

RIGHT:

無機微量成分の比色分析法

重 松 恒 信

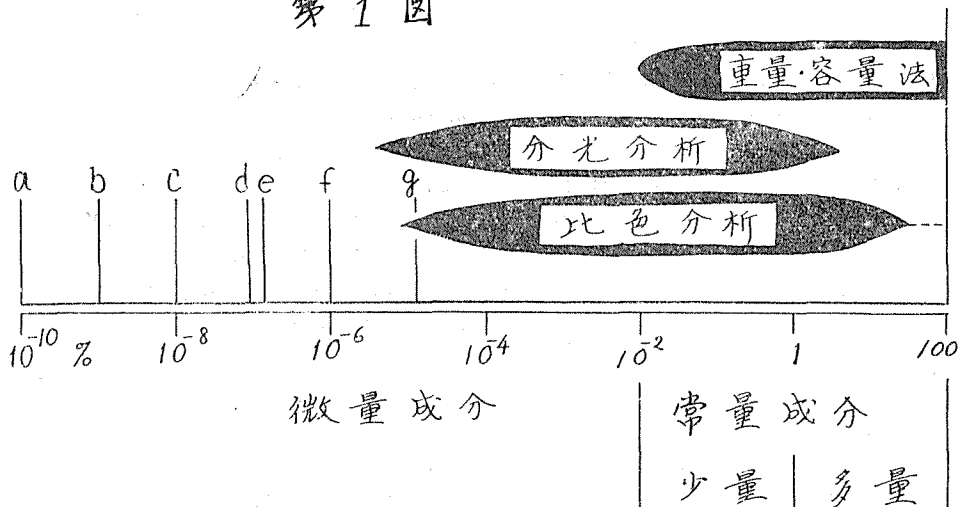
§ 1. 緒 言

微量成分分析法の特徴は、 μg の桁の微量を定量するだけでなく、微量の目的成分の定量に影響を及ぼすような多量の共存物質の存在で分析しなければならないことである。

一般に微量成分の分析にあつては、常量成分の分析の際よりも却つて多量（時には数 10kg ）の試料を用い、最後の測定には μg 以下の場合もあり、目的成分に対する分析法の感度と同時に試料の処理法が重要な問題となる。

微量成分の定量に利用する特別な分析法があるわけではないが、分析法によつて多少の適不適は認められる。普通常量成分の分析法と考えられる重量法も屢々微量成分の分析に利用せられ、例えば鉛地金中の 0.002% 以下の Ag , Cu , Zn , Sn , Sb 等が試料を $100\sim 200\text{g}$ 採取せられて重量法で求められる。容量法では特に電気的方法（電導滴定，電位差滴定，電流滴定，高周波滴定等）が微量分析に良く用いられる。又微量の重金属の定量にヂチゾンによる抽出滴定も廣く利用せら

第 1 図



- a: 2 L の海水試料を用いて試金法による金の検定定量値の概数 (Haber)
- b: 5 L の水試料を用いてゼオライト交換で濃縮後，比色法で求めた鐵の値 (Abramczik)
- c: PbCrO_4 として比色法による Pb の検出限界 (Böttger)
- d: 土壤 1kg を用い臭化物として蒸溜濃縮後，還元して膠狀 Se としての比色値 (Robinson, Dudley)
- e: 水溶液中の Be をモーリンで螢光比色する場合の下限.
- f: Ce^{+4} と AsO_3^{3-} の反應に對する I_2 の接觸分析の限度.
- g: 1g の硫化礦中の Pd の比色定量限界.

れる。然し微量成分を分析する目的には普通重量法及び容量法は適當な方法とは言い難く、分光分析、比色分析、螢光分析、ポーラログラフ法、放射分析等が適している。之等の中一般的に用いられるのは比色法、分光分析、ポーラログラフ法等であつて、螢光分析も最近應用範圍を擴大して來ている。

比色分析の感度は、呈色反應と比色の方法によるが鋭敏なもので $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mg}$ ($\sim 0.01 \text{p.p.m.}$) であり、分光分析法では $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{mg}$ 、ポーラログラフ法では $\sim 10^{-6} \text{mol}$ である。

勿論適當な化學的處理方法を組合せると、定量の下限を擴大することが出来る。Sandell に従つて、分析法の成分量に對する適用範圍を第 1 圖に示す。

§ 2. 微量成分を取扱う際の注意

微量成分を分析の對象とする時は、試料の調製或は分析操作中に使用器具、試薬其の他よりの目的成分或は妨害成分の混入が著しく影響する故、特に細心の注意を拂わなければならない。

硝子器具よりは As, Zn³⁾, Pb³⁾ 其の他の重金屬、ゴムよりは Zn、バーナからは Cu, Zn 等が混入してくるおそれがあり、クロム酸混液で清淨にした硝子は充分注意しなければ Cr が後に残ることがある⁴⁾。更に分析操作中に空氣中の塵埃を完全に遮斷することは困難であつて、塵埃より思いがけない成分の見出されることがある故注意を要する⁵⁾。又水銀の如きは蒸氣として實驗室中には存在し易いので、銅中の微量 Hg の定量の如き際は問題となる。

濾紙も多數の元素を含み、Rankama⁶⁾ によれば、灰分中 PbO 1%, ZnO 0.3%, SnO₂ 0.3%, CaO, MgO 等は更に多量存在し、Al, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn, Zr, Y 等が検出せられた。含有する金屬の量は勿論濾紙の種類によつて異なる。

又逆に微量成分が吸着等によつて分析操作中失われることもある。例えば硝子壁、沈澱或は濾紙に對する微量成分の吸着等が之である。

試薬について: Fe, Cu, Zn, Pb 等普通にある金屬の微量を定量しようとする時は特に試薬の純度について注意すべきであつて、多量用いられるもの程問題になる。例えば微量の SiO₂ を定量しようとする時、試料を Na₂CO₃ 熔融により分解したとすると、分析用 Na₂CO₃ は SiO₂ \leq 0.001% であるから Na₂CO₃ を試料の 5 倍量使用すれば、0.005% 近くの SiO₂ が試薬より導入せられる。試薬は目的に應じて精製して使用する必要がある。

蒸溜水も各種の不純物を含み、又分析操作中繰返し使用せられる故、適當に再溜精製したものを用いる。例えば Cu 0.2, Pb 0.055, Zn 0.02p.p.m. の蒸溜水をパイレックス硝子製蒸溜器で再蒸溜すると Cu 0.0016, Pb 0.0025, Zn 0.00p.p.m. となるが完全には除去出来ない。

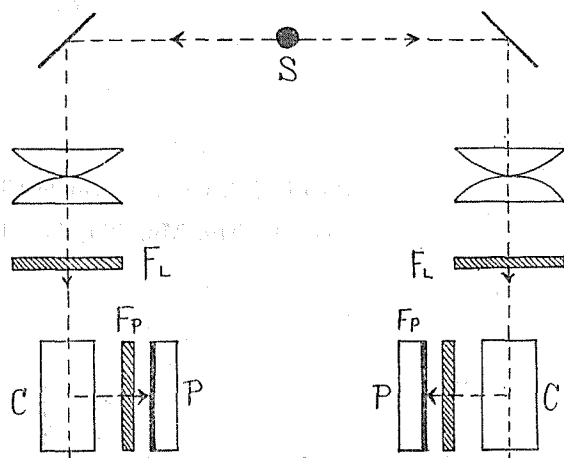
標準溶液について: 一般に比色の基準とする標準溶液は 1 p.p.m. 程度の稀薄なものが多く、稀薄溶液は貯藏中の濃度變化に注意を要する。中性或は微アルカリ性溶液の場合硝子器壁への吸着損失が大きい。比較的濃厚な貯藏溶液を調製しておき、必要に應じて稀釋するのも一つの法である。

ブランクについて：微量成分の分析にあつては、充分注意してブランクを無くするようにすべきであるが、全く之をなくすることは困難である。少くもブランクが定量値以下となる様にし、必ず全操作につきブランクを求めて補正する。

§ 3. 比 色 分 析

比色分析は、目的成分を色に関連した或る性質を測定して求める分析法の一種であつて、古くより微量分析法並びに迅速分析法としての特長を發揮して來た。

比色分析の操作は、適當な化學操作により試料を比色に適した状態に持ち來す部分と、得られた測定試料を比色する物理的測定部分とに分けられる。前者は試料の種類と分析目的によつて異なるが、最も普通である溶液による光の吸収を利用して目的成分を定量する場合を例にとると、試料の溶解、目的成分の分離濃縮、共存物質による妨害作用の抑壓除去、呈色反應等の諸操作を含む。比色測定操作は比色計の種類に支配せられる所が大きく、比色計は光源、試料容器、受光測器より成り之等の種類型式により多種多様である(第2圖)。



第2圖 螢光比色計の一例

比色分析法最近の進歩は比色計の改良進歩に負う所が大きく、特に光電比色計、分光光度計の利用により、可視波長域のみならず紫外外部及び赤外部に於ける比色が可能となり著しく分析法の感度及び精度を高めた。一方分光光度計による呈色反應の詳細なる研究と、有機試薬を中心とする新しい呈色試薬の発見により、多重比色法、示差比色法等を可能とし、その適用範圍を擴大している。

§ 4. 微量成分の分離濃縮

目的成分の溶液を得る適當な處理法は、試料の性質、共存成分の種類と量、測定の方法、所要精度、許容時間等によつて決められるものである。共存成分が妨害しないで、比色法の感度が直接定量が可能な程度に鋭敏であれば問題はないが、一般に微量成分の場合は目的成分を比色に適當な濃度に濃縮しなければならない。今 $10^{-5}\%$ の成分を定量しようとする時該成分を $\sim 10\gamma$ とするには試料を $10g$ 以上必要とする。若しこの試料の常量成分(或は微量成分)が妨害する時は分離しなければならない。

微量成分の濃縮を目的とした分離法について概説する。一般に化學分析に於て分離の問題は非常に重要であつて⁹⁾、均一系を化學的物理的に處理して相變化をおこさせて利用する操作である。

分離法で良く利用せられるのは、沈澱法、抽出法、蒸発法等であつて、方法及び装置は普通の沈澱法と異なるが電解法、クロマトグラフ法、イオン交換法等は沈澱法の一變形と見て良いであろう。

a) 沈 澱 法

目的成分が0.01%以下である時は、そのものを沈澱せしめて取扱うことは避けなければならない。然し適当な共沈剤或は捕集剤を添加すると、不完全沈澱による損失及び微量物の取扱いの困難がなくなる。捕集剤には少量で充分な程不溶性であつて、粒状或は結晶性の沈澱を作るよりも膠状沈澱を作るものが適している。目的成分の溶存状態で捕集剤を沈澱させるのが普通であるが、捕集剤を保持した濾紙を用いる様な場合もある⁹⁾。第1表に典型的な捕集剤の例を挙げる。

第 1 表

金 属	捕 集 剤	文 献
Bi, In, Fe	MnO ₂ · nH ₂ O	10) 11)
Cu	PbS; NiS	12) 13)
Hg, Fe	CdS	12)
Pb, As, Mo, W, Ni, Cr, V	Fe (OH) ₃	12) 14) 15)
Au, Ag	Hg	1)
Au, Ag, Se, Pt, Pd	Te	1) 16)
Ti, Fe	Al (OH) ₃	1) 14) 17) 18)
Zr, V, Ti	Fe-Cupferrate	1) 14)
Mo, Zn, Pb, Hg	CuS	1)

電解法(水銀陰極電解¹⁹⁾)定電位電解²⁰⁾を含む)及び吸着法は多數の類似試料を取扱う場合便利である。水銀陰極法は通常除去成分を水銀陰極に析出させ目的成分を溶液中に残す。例えば鋼中の微量のAl, Mg, Ti等の定量の際主成分鐵等を除去するのに利用する(第3圖)。

クロマトグラフ法は有機物の分離に良く用いられるが、Al₂O₃柱に CCl₄ 溶媒から デチゾン

第3図 Hg-陰極による電解分離

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fa	Ra	Ac																			

Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf

□ 完全除去, ▢ 不完全除去

イオン交換樹脂を用いる分離法は極めて有効で比色分析の前處理に廣く利用せられて來てい
る²²⁾

抽出法は、分配係数が適當であれば、簡単な操作で分離出來て適切な分離濃縮法となる。抽出液量は操作による損失を無視出來る程度に多量使用して、要すれば抽出液を蒸發濃縮する。

Fe, Tl 等の鹽化物がエーテルに抽出せられ、例えば Fe 中の微量 Al の分析の際大部分の Fe を抽出分離する、が一般に水溶液から有機溶媒に抽出せられる無機化合物は少く、金属を有機溶媒で抽出するためには普通有機試薬の錯鹽とする。第 4 圖に適當な條件で有機溶媒により抽出分離せられる金属を示した。

[illegible]

オキシソルを CHCl_3 で抽出した際紫外部に吸収帯の最大波長があるので、肉眼では比色し難いが、適当な比色計を使用する時は微量を抽出定量するのに便利に利用せられる。(第2表)

有機物の場合に比べて比較的少ないが、As は AsCl_3 ¹⁴⁾、 AsBr_5 ²⁵⁾ として溜出し、Ge は HCl 溶液から GeCl_4 として²⁶⁾、Os は硝酸溶液から酸化物²⁷⁾として、B は硼酸メチルとして蒸留せられる。

第2表

金属	pH 範囲	最大吸収波長
Al	4.5, 8.5~11	260, 395m μ
In	1.9~4.5	400
Fe	1.9~3.0	470, 570
Bi	4.0~5.2	395
Co	6.8	420
Ni	6.7	395
Cu	2.7~7.0	410
V	4.0	400

Miller 及び Wachter⁽⁸⁾ は銅或は銅合金中の 0.04 p.p.m. の微量 Hg を、硫酸溶液より蒸溜分離して、チヂンにて比色滴定している。

§ 5. 比色分析法

比色分析では所要成分が本来着色しているものでなければ、適当な反応によつて目的成分が呈色するか、或は他の呈色に影響を與えるかが必要である。又目的成分それ自身は呈色反應に關係なく、目的成分と關連する他の成分の呈色反應を利用する場合もある。比色分析に利用せられる呈色反應及び操作法は試料及び分析目的に應じて異り極めて膨大な數にのぼり、呈色試薬としては有機試薬が重要な役割を果している⁽³⁹⁾。第3表に數種の螢光比色法を含めて、微量無機成分の比色法を示した。

第3表

所要成分	試 薬	感 度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
アルミニウム	オ キ シ ン	0.0003 (260m μ)
	ア リ ザ リ ン S	0.003 (580m μ)
	ア ル ミ ノ ン	0.002 (Green)
	フ エ ロ ン	0.01 (370m μ)
	エリオクロムシヤニン	0.003 (600m μ)
	モーリン(60%アルコール)	0.01 : Fl.
	ボンタクロム青-黒R	: Fl.
アンモニア	ネ ッ ス レ ル 試 薬	
アンチモニー	ロ ー ダ ミ ン B	0.003 (565m μ)
	沃化物, ビリヂン	
砒 素	沃 化 物	0.04 (430m μ)
	モリブデン酸, 還元劑	0.01 (Red)
	Gutzeit 法	0.01 : St.
ベリリウム	ナフトクロムアヅリン 2 B	
	ア ル カ ニ ン	
	ア ル ミ ノ ン	0.004 (535m μ)
	モ ー リ ン	0.001 : Fl.
	キ ニ ザ リ ン	0.1 : Fl.
ビスマス	ヂ チ ゾ ン	0.01 (500m μ)
	チ オ 尿 素	
	沃 化 物	0.1 (460m μ)
	オ キ シ ン	
	ク ロ ラ ミ ン T	
ボ ロ ン	ヂチオカルバミドヒドラゼン	
	チ ュ ー メ リ ッ ク	0.2 (570m μ)
	ア ズ リ ン 青 S	
	キ ナ リ ザ リ ン	0.001

所要成分	試 薬	感 度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
臭 化 物 カドミウム	ク ル ク ミ ン	
	1,1'-ジアンスリイミド	
	ベ ン ゾ イ ン	: Fl.
	ロ ー ザ ニ リ ン	
	デフェニルカルバチツド	
カルシウム	デエチルチオカーバメート	
	デ チ ゾ ン	0.001 (520m μ)
	デ- β -ナフチルチオカーバゾーン	
	蔞酸, 過マンガン酸	0.05 (520m μ): In.
	蔞酸, セリツク, 沃化物	0.05 : In.
鹽 素	クロラニール酸	
	o-ト ル イ ジ ン	
	沃 化 物 + 澱 粉	
	p-アミノデメチルアニリン	
	チオシヤン水銀+第二鐵	
鹽 化 物 ク ロ ム	デフェニルカルバチツド	0.002 (540m μ)
	過硫酸アンモン	0.01 (366m μ)
	過 沃 素 酸 カ リ	0.2 (430m μ)
	コ バ ル ト	0.002 (Green)
	ニ ト ロ ソ R 鹽	
ニ オ ブ	オ キ シ ン	
	ロダン酸鹽 (アセトン)	0.05 (Red)
	α -ニトロソ- β -ナフトール	
	ニトロソフェノールフタレイン	
	過 酸 化 水 素	
銅	ロ ダ ン 酸 鹽	
	フェノールフタレイン (還元)	: Cat.
	デエチルデチオカーバメート	0.01 (430m μ)
	デ チ ゾ ン	0.003 (500m μ)
	デチオオクサミド	0.003 (600m μ)
弗 化 物	オ キ シ ン	
	ネオクプロイン	
	フェロン—第二鐵	
	ロ ダ ン 酸 鐵	
	パーオキシチタン酸	
ガ リ ウ ム ゲルマニウム	アルミニウム—エリオクロムシヤニン	
	アルミニウム—ヘマトキシリン	
	ザルコニウム—アリザリン	
	トリウム—アリザリン	
	トリウム—トロン	
金	オ キ シ ン	: Fl.
	モリブデン酸, ハイドロキノン	0.008 (830m μ)
	ヘマトキシリン (酸化)	0.002 (550m μ)
	フェニルフルオロン	
	キナリザリン	
金	臭 化 水 素 酸	0.04 (380m μ)
	o-ト ル イ ジ ン	0.004 (437m μ)

所要成分	試薬	感度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
インデウム	p-デメチルアミノ・ベンチリデンローダニン	0.01 (Green)
	デチゾン	0.02 (400m μ)
鉄	オキシシン	0.01 (Green)
	ロダニ酸鹽	0.01 (400m μ)
	チオサリチル酸	0.01 (400m μ)
	フェロン	0.005 (510m μ)
	O-フェナンスローリン	0.005 (510m μ)
	デヒリヂール	0.003 (500m μ)
鉛	ターヒリヂール	0.003 (500m μ)
	オキシシン	0.003 (520m μ)
	キナルジン酸	0.003 (520m μ)
	デチゾン	0.003 (520m μ)
マグネシウム	テトラメチルジアミノフェニルメタン	0.01 (530m μ)
	チタン黄	0.02 (Green)
	ブリリアント黄	0.01 (Green)
	チアゾール黄	0.02 (380m μ)
マンガン	オキシシン	0.02 (380m μ)
	p-ニトロベンゼンアゾレゾルノール	0.03 (522m μ)
水銀	過沃素酸, or 過硫酸鹽	0.001 (475m μ)
	過沃素酸, テトラベース	0.008 (530m μ)
モリブデン	デチゾン	0.01 (470m μ)
	デフェニルカルバチツド	0.01 (Red)
ニッケル	硫シヤン酸酸, 還元劑	0.005 (450m μ)
	デチオール	0.01 (450m μ)
硝酸鹽	ザンテート	0.01 (600m μ)
	デメチルグリオキシム, Br ₂	0.01 (600m μ)
亜硝酸	O-ニトロサリチル酸	0.0003 (520m μ)
	ブルシン	0.0003 (520m μ)
オスミウム	デフェニルアミン	0.1 (Blue)
	スルファニール酸, α -ナフチルアミン	0.01 (400m μ)
珪	デメチルアニリン	0.01 (400m μ)
	チオウレア	0.001 (700m μ)
銀	モリブデン酸, バナジン酸	0.01 (400m μ)
	モリブデン酸, 還元劑	0.001 (700m μ)
カリウム	亜硝酸コバルチ鹽	0.005 (440m μ)
	デヒクリルアミン	0.005 (440m μ)
レニウム	チオシヤン酸, 鹽化第一錫	0.005 (440m μ)
	キナリザリン	0.005 (440m μ)
ゼレン	フェニルヒドラジン	1 (Green)
	チオウレア	0.3 (Green)
珪酸	ピロール	0.03 (400m μ)
	モリブデン酸	0.005 (680m μ)
珪酸銀	モリブデン酸, 還元劑	0.005 (680m μ)
	ヒドラジン	0.1 : T

所要成分	試薬	感度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
ナトリウム	p-デメチルアミノベンチリデンローダニン	0.01 (Green)
	ニツケルウラニルアセテート, デメチルグリオキム	1 (450m μ): In.
	亜鉛ウラニルアセテート, フェロシヤンカリ	: In.
硫 酸	臭化ヘクサアミノコバルト	: In.
タリウム	ローダミン B	
トリウム	砒酸, 過マンガン酸	: In.
	ト ロ ン	0.01 (Green)
	アリザリンスルホン酸ソーダ	
錫	珪モリブデン酸	0.01 (700m μ)
	1-メチル-3,4-デメルカプトベンゼン	0.1 (Green)
チ タ ン	過酸化水素	0.1 (450m μ)
	チ ロ ン	0.003 (400m μ)
	アスコルビン酸	0.1 (360m μ)
タングステン	クロモトロープ酸	
	ロダン酸鹽, 第一錫	0.05 (390m μ)
	ヂ チ オ ー ル	0.01 (Red)
ウ ラ ン	フェロシヤンカリ	0.01 (Blue)
	キナリザリン	
	過酸化水素	0.2 (520m μ)
	CaF ₂ (熔球)	0.001 : Fl.
バナヂウム	燐タングステン酸	0.03 (400m μ)
	オ キ シ ン	
	デフェニルベンチジン	0.01 (590m μ)
亜 鉛	ヂ チ ゾ ン	0.004 (Red)
ジルコニウム	アリザリン S	0.01 (520m μ)
	フラバノール	: Fl.

普通比色分析法の誤差は數%以内であつて、微量成分の分析の際の誤差の最大の原因は分離濃縮の時の損失と共存物質の妨害によるものである。

共存物質の妨害作用は、それ自身或は試薬と反應して呈色して影響するものと、目的成分による呈色反應を妨害して發色を不定ならしめて影響するものがある。共存物質の妨害作用は、妨害成分の分離、化學的處理による妨害作用の抑制、適當な方法による妨害作用の相殺等の方法により除去される²⁰⁾。

§ 6. 二三の應用例

鐵鋼中のアルミニウム³⁰⁾

試料を HCl 溶液とし、大部分の鐵をエーテル抽出、硫酸處理して SiO₂ を除去する。次いで水銀陰極法にて鐵を完全に電解除去しアルミニウムをアルミノン法にて比色定量する。

金屬ジルコニウム中のアルミニウム³¹⁾

試料を水で蔽い、HF に溶解し、HCl を加えて 0.06M-HCl, 0.8M-HF とする、Dowx-I イオン交換塔を通し、Zr を交換除去してアルミニウム溶液を得る。過鹽素酸溶液としてクツペロ

ソークロフオルムにて鐵その他を抽出除去する。クツペロンを分解後、チオグリコール酸アルミノンでアルミニウムを比色定量する。

金屬チタン、ジルコニウム中の鐵、タングステン³²⁾

鐵はロダン酸鹽法で定量されるが、タングステン、モリブデンはロダン酸法による時は Ti^{III} に妨害されるのでトルエンヂチオールによる。

銅中の鐵³³⁾

0.001%以下の Fe が銅の性質に影響する。鐵を $Al(OH)_3$ と共沈濃縮して、大部分の銅と分離した後 o-フェナンスローリンにて鐵を比色定量する。

珪酸鹽、礦物中のゲルマニウム³⁴⁾

試料を HF ($H_2SO_4 + HNO_3$) にて分解し、繰返し蒸發して珪弗酸を除く。硫酸溶液として空気を通じて完全に弗化物を除いて、次に鹽酸を加えて蒸溜し、ゲルマニウムを $GeCl_4$ として溜出せしめ NaOH 溶液に受けて、酸性でモリブデン酸アンモン・硫酸第一鐵試薬にてモリブデン青として比色する。

又分離後酸化ヘマトキシリン法³⁵⁾によつて比色すると感度が高く (0.08p.p.m.), モリブデン青法よりも妨害物質が少い。

岩石中のジルコニウム³⁶⁾

試料を炭酸ソーダ及び硼砂硝子で熔融分解して、硫酸溶液として、重金屬を水銀陰極電解法で除去する。0.2N 硫酸溶液としてフラバノールにて螢光比色する。

海水中のクロム、タングステン³⁷⁾

試料40L を用い $Al(OH)_3$ と共沈せしめた Cr を、 $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ にて熔融し、バナジンをオキシニ鹽としてクロロフオルムで抽出除去し、次いでヂフェニルカルバヂツト法にて比色定量する。タングステンは $Fe(OH)_3$ と共沈濃縮し、炭酸アルカリで熔融抽出後、モリブデンを硫化物として沈澱分離してヂチオールにて比色定量する。

かき中の金¹⁰⁾

試料を乾式灰化後王水にて處理し、Te と共沈分離して 0.08N-HCl 酸性溶液として p-ヂメチルアミノベンチリデンローダニンにて發色せしめ比色定量する。

本稿執筆に際し種々御教示を頂いた石橋教授に對し厚く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) E.B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals (1950), p. 4.
- 2) O.R. Alexander, L.V. Taylor, : J.A.O.A.C., 27, 325 (1944).
- 3) 黒田: 特殊試薬による化學分析 (1948) p.88.
- 4) F.J. Henry, E.C. Smith, : Science, 104, 426 (1946).
- 5) P.F. Urone et al., : Anal. Chem. 22, 472 (1950); R.G. Keenan, B.M. Flick, ibid., 20, 1238 (1948) は Cr,CO を定量している。

- 6) K. Rankama, : Bull. comm. Géol. Finland, No. 126, 14 (1939).
- 7) 石橋, 日下: 科學, **23**, 37 (1953).
- 8) 品川: 最新の分析化學, **III**. (1952); Anal. Chem., **22**, 1342~1938 (1950).
- 9) B.L. Clark, H.W. Hermance, : Anal. Ed., **10**, 591 (1938); 石橋, 筒井, 日化, 第6年會 (1953京都).
- 10) Yu. Yao, : Anal. Ed., **17**, 114 (1945).
- 11) C.J. Hall, : Analyst, **77**, 318 (1952).
- 12) A.E. Ballard, C.E.W. Thornton, : Anal. Ed., **13**, 893 (1941).
- 13) 石橋, 倉田, 廣部: 日化, **61**, 726 (1940).
- 14) 石橋, 重松, 中川: 化研報.
- 15) 田中: 分析化學會第一年會 (1952, 京都).
- 16) 石橋, 重松, 大廳: 日化第6年會 (1953, 京都).
- 17) 木村, 池田, 渡邊: 日化, **73**, 584 (1952).
- 18) A. Gottlieb, : Mikrochem. ver. mikrochim. Acta, **39**, 176 (1952).
- 19) H.O. Johnson et. al., : Anal. Ed., **19**, 481 (1947); Maxwell, Graham, Chem. Rev., **46**, 471 (1950).
- 20) 石橋, 藤永: 化學の領域, **7**, 155, 305 (1953).
- 21) O. Brämetsä, : Chem. abs., **40**, 4620 (1946).
- 22) 河根: 最新の分析化學, **IV** (1953).
- 23) H. Bode, G. Henrich, : Z. anal. Chem., **135**, 98 (1952).
- 24) G.H. Morrison, : Anal. Chem. **22**, 1388 (1950); G. Gorbach, F. Pohl, Mikrochsm. ver. Microchim. Acta, **38**, 258 (1951) (ヂチゾン, オキシソ).
- 25) H.J. Magnuson, E.B. Watson, : Anal. Ed., **16**, 339 (1944).
- 26) R.E. Kitson, M.G. Mellon, ibid., **16**, 128 (1944).
- 27) E.B. Sandell, ibid., **16**, 342 (1944).
- 28) W.L. Miller, L.E. Wachter, : ibid., **22**, 1312 (1950).
- 29) 重松: 最新の分析化學, **IV** (1953) p. 1.
- 30) 池上, 神森: 分析化學, **1**, 73 (1952).
- 31) H. Freund, F.J. Miner, : Anal. Chem., **25**, 564 (1953).
- 32) 後藤, 武山: 分析化學, **1**, 7 (1952); H.G. Short, Analyst, **76**, 710 (1951).
- 33) A. Gottlieb, : Mikrochem. ver. mikrochim. Acta, **39**, 176 (1952).
- 34) A.G. Hybinett, E.B. Sandell, : Anal. Ed., **14**, 715 (1942); D.F. Boltz, M.G. Mellon, Anal. Chem., **19**, 875 (1947).
- 35) H. Newcombe et. al., : ibid., **23**, 1023 (1951).
- 36) C.E. White, : ibid., **23**, 1149 (1951).
- 37) M. Ishibashi, : Records of Oceanog. Japan, (1953) 88.
- 38) F.J. Welcher, : Organic Analytical Reagents I-IV (1947).